

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: EPAB

Jan 27, 1999

PUB-NO: EP000893281A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 893281 A1

TITLE: Rubber composition, especially for tyre treads

PUBN-DATE: January 27, 1999

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HENDRIK, STEVENS DR

DE

ULF, WILHELM DR

DE

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

CONTINENTAL AG

DE

APPL-NO: EP98113630

APPL-DATE: July 22, 1998

PRIORITY-DATA: DE19731426A (July 22, 1997)

INT-CL (IPC): B60 C 1/00; C08 K 3/36; C08 K 3/04

EUR-CL (EPC): B60C001/00; C08K003/04, C08K003/04 , C08K003/36 , C08K003/36

## ABSTRACT:

CHG DATE=19990905 STATUS=O> In a sulphur-crosslinkable rubber mixture, especially for tyre treads, which shows, in the vulcanised state, a high-speed tear energy (HSTE) of at least 12 MJ/m<3> and a 300% strain value (M-300) of 10-16 MPa, contains (at least): (a) 60-100 pphr (pts. per 100 pts. rubber) natural rubber (NR) and/or synthetic polyisoprene (IR) with a cis-1,4 content of more than 90 mol%, (b) 5-35 pphr activated silica with a degree of activation (in relation to the surface) of not more than 40%, (c) 10-75 pphr carbon black (to give a total filler content ? b + c? of 45-80 pphr), (d) 0-40 pphr other diene elastomer(s) and (e) other conventional additives and crosslinking chemicals. Also claimed are vehicle tyres with treads made from this mixture.

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

**End of Result Set**

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jan 27, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-097638

DERWENT-WEEK: 200236

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rubber mixture, especially for heavy-duty tyre treads - contains natural rubber and/or synthetic polyisoprene with a high cis-1,4 content, activated silica, carbon black, normal additives etc.

INVENTOR: STEVENS, H; WILHELM, U ; HENDRIK, S ; ULF, W

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

CONTINENTAL AG

CONW

PRIORITY-DATA: 1997DE-1031426 (July 22, 1997)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">EP 893281 A1</a>	January 27, 1999	G	009	B60C001/00
<input type="checkbox"/> <a href="#">DE 59803898 G</a>	May 29, 2002		000	B60C001/00
<input type="checkbox"/> <a href="#">DE 19731426 A1</a>	January 28, 1999		000	C08L007/00
<input type="checkbox"/> <a href="#">EP 893281 B1</a>	April 24, 2002	G	000	B60C001/00

DESIGNATED-STATES: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL  
PT RO SE SI AT BE DE FR GB IT

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
EP 893281A1	July 22, 1998	1998EP-0113630	
DE 59803898G	July 22, 1998	1998DE-0503898	
DE 59803898G	July 22, 1998	1998EP-0113630	
DE 59803898G		EP 893281	Based on
DE 19731426A1	July 22, 1997	1997DE-1031426	
EP 893281B1	July 22, 1998	1998EP-0113630	

INT-CL (IPC): [B60 C 1/00](#); [C08 J 3/24](#); [C08 K 3/04](#); [C08 K 3/36](#); [C08 L 7/00](#); [C08 L 9/00](#); [C08 L 9/02](#); [C08 L 9/06](#); [C08 L 23/16](#); [C08 L 61/12](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 893281A

BASIC-ABSTRACT:

In a sulphur-crosslinkable rubber mixture, especially for tyre treads, which shows, in the vulcanised state, a high-speed tear energy (HSTE) of at least 12 MJ/m<sup>3</sup> and a 300% strain value (M-300) of 10-16 MPa, contains (at least): (a) 60-100 pphr (pts. per 100 pts. rubber) natural rubber (NR) and/or synthetic polyisoprene (IR) with a cis-1,4 content of more than 90 mol%, (b) 5-35 pphr activated silica with a degree of activation (in relation to the surface) of not more than 40%, (c) 10-75 pphr carbon black (to give a total filler content [b. + c] of 45-80 pphr), (d) 0-40 pphr other diene elastomer(s) and (e) other conventional additives and crosslinking chemicals. Also claimed are vehicle tyres with treads made from this mixture.

USE - Used especially for heavy-duty tyres, e.g. for off-road vehicles.

ADVANTAGE - Using this rubber mixture in tyre treads reduces the cracking, chipping and chunking caused by driving over sharp or pointed objects and increases the wear resistance under high load.

ABSTRACTED-PUB-NO:

EP 893281B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

In a sulphur-crosslinkable rubber mixture, especially for tyre treads, which shows, in the vulcanised state, a high-speed tear energy (HSTE) of at least 12 MJ/m<sup>3</sup> and a 300% strain value (M-300) of 10-16 MPa, contains (at least): (a) 60-100 pphr (pts. per 100 pts. rubber) natural rubber (NR) and/or synthetic polyisoprene (IR) with a cis-1,4 content of more than 90 mol%, (b) 5-35 pphr activated silica with a degree of activation (in relation to the surface) of not more than 40%, (c) 10-75 pphr carbon black (to give a total filler content [b + c] of 45-80 pphr), (d) 0-40 pphr other diene elastomer(s) and (e) other conventional additives and crosslinking chemicals. Also claimed are vehicle tyres with treads made from this mixture.

USE - Used especially for heavy-duty tyres, e.g. for off-road vehicles.

ADVANTAGE - Using this rubber mixture in tyre treads reduces the cracking, chipping and chunking caused by driving over sharp or pointed objects and increases the wear resistance under high load.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE -TERMS: RUBBER MIXTURE HEAVY DUTY TYRE TREAD CONTAIN NATURAL RUBBER AND/OR SYNTHETIC POLYISOPRENE HIGH CIS CONTENT ACTIVATE SILICA CARBON NORMAL ADDITIVE

DERWENT-CLASS: A18 A21 A95 Q11

CPI-CODES: A03-B; A04-B06; A08-C04; A08-R03; A08-R06A; A12-T01;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0000 ; H0124\*R ; P0328 Polymer Index [1.2] 018 ; ND01 ; K9449 ; Q9999 Q9234 Q9212 ; Q9999 Q9256\*R Q9212 ; B9999 B5287 B5276 ; B9999 B3792 B3747 ; B9999 B4988\*R B4977 B4740 ; B9999 B3849\*R B3838 B3747 ; B9999 B3907 B3838 B3747 ; B9999 B4182 B4091 B3838 B3747 ; B9999 B4046 B3930 B3838 B3747 ; B9999 B4171 B4091 B3838 B3747 ; B9999 B4024 B3963 B3930 B3838 B3747 ; K9745\*R Polymer Index [1.3] 018 ; B9999 B5050 B5038 B4977 B4740 ; B9999 B5061 B5038 B4977 B4740 Polymer Index [1.4] 018 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 Polymer Index [1.5] 018 ; R00618 D01 D14 D13 D24 D22 D33 D41 D43 D50 D76 D77 D93

F00 F15 F65 ; A999 A146 ; A999 A771 Polymer Index [1.6] 018 ; R05085 D00 D09 C\* 4A ; R01694 D00 F20 O\* 6A Si 4A ; A999 A237 ; A999 A771 ; S9999 S1514 S1456 Polymer Index [1.7] 018 ; A999 A748 Polymer Index [2.1] 018 ; R24073 D01 D02 D03 D12 D10 D51 D53 D59 D85 P0599 H0124 B5061 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R Polymer Index [2.2] 018 ; G0817\*R D01 D51 D54 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0000 ; H0124\*R ; P0328 ; P0339 Polymer Index [2.3] 018 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; H0022 H0011 ; P0328 ; P1741 ; P0351 ; P0362 Polymer Index [2.4] 018 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; H0033 H0011 ; P0328 ; P1741 Polymer Index [2.5] 018 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; H0022 H0011 ; P0328 ; P0088 ; P0124 ; P0135 Polymer Index [2.6] 018 ; G0817\*R D01 D51 D54 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82 ; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P1309 H0124 ; H0033 H0011 ; P1150 Polymer Index [2.7] 018 ; ND01 ; K9449 ; Q9999 Q9234 Q9212 ; Q9999 Q9256\*R Q9212 ; B9999 B5287 B5276 ; B9999 B3792 B3747 ; B9999 B4988\*R B4977 B4740 ; B9999 B3849\*R B3838 B3747 ; B9999 B3907 B3838 B3747 ; B9999 B4182 B4091 B3838 B3747 ; B9999 B4046 B3930 B3838 B3747 ; B9999 B4171 B4091 B3838 B3747 ; B9999 B4024 B3963 B3930 B3838 B3747 ; K9745\*R Polymer Index [2.8] 018 ; R01725 D00 D09 S\* 6A ; A999 A157\*R Polymer Index [2.9] 018 ; R00618 D01 D14 D13 D24 D22 D33 D41 D43 D50 D76 D77 D93 F00 F15 F65 ; A999 A146 ; A999 A771 Polymer Index [2.10] 018 ; R05085 D00 D09 C\* 4A ; R01694 D00 F20 O\* 6A Si 4A ; A999 A237 ; A999 A771 ; S9999 S1514 S1456 Polymer Index [2.11] 018 ; A999 A748 Polymer Index [3.1] 018 ; R00001 G1503 D01 D50 D81 F22 ; R00851 G1149 G1092 D01 D19 D18 D31 D50 D76 D86 F32 F30 ; A999 A748 ; A999 A782 ; H0022 H0011 ; P0226 P0282\*R D01 D18 F30

## SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-029033

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-071072

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 893 281 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
27.01.1999 Patentblatt 1999/04

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B60C 1/00**, C08K 3/36,  
C08K 3/04

(21) Anmeldenummer: 98113630.2

(22) Anmeldetag: 22.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 22.07.1997 DE 19731426

(71) Anmelder:  
**Continental Aktiengesellschaft  
30165 Hannover (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Hendrik, Stevens Dr.  
30419 Hannover (DE)**  
• **Ulf, Wilhelm Dr.  
30827 Garbsen (DE)**

(54) **Kautschukmischung, insbesondere für Reifenlaufstreifen**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere für Reifenlaufstreifen. Um Kautschukmischungen bereitzustellen, die im vulkanisierten Reifenlaufstreifen die Bildung von Rissen (Verletzungen), Schuppen bzw. Ausbrüchen bei Überfahren von scharfen bzw. spitzen/runden Gegenständen vermindert, wird vorgeschlagen, dass die schwefelvernetzbare Kautschukmischung zumindest folgende Bestandteile enthält:

- a) 60-100 pphr Naturkautschuk (NR) und/oder synthetisches Polyisopren (IR) mit einem cis-1,4-Anteil > 90 Molprozent,
- b) 5-35 pphr aktivierte Kieselsäure, wobei der Aktivierungsgrad bezogen auf die Oberfläche der Kieselsäure ≤ 40% beträgt,
- c) 10-75 pphr RuB, wobei der Füllstoffanteil von b) und c) 45-80 pphr beträgt,
- d) 0-40 pphr zumindest eines weiteren Dienelastomers,
- e) weitere übliche Zusatzstoffe und Vernetzungschemikalien, wobei die Kautschukmischung im vulkanisierten Zustand eine Hochgeschwindigkeitsreißenergie ≥ 12 MJ/m<sup>3</sup> und einen Spannungswert 300 % 10-16 MPa aufweist.

EP 0 893 281 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere für Reifenlaufstreifen.

Da die Fahreigenschaften eines Reifens in einem großen Umfang von der Kautschukzusammensetzung des Laufstreifens abhängig sind, werden besonders hohe Anforderungen an die Zusammensetzung der Laufstreifenmischung gestellt. So werden z.B. der Rollwiderstand, die Haftung auf trockener und nasser Fahrbahn und der Abrieb eines Reifenlaufstreifens von dessen Mischungszusammensetzung beeinflusst. Es ist aber auch erforderlich, dass der Reifenlaufstreifen so ausgebildet ist, dass beim Überfahren von scharfen Bordsteinkanten bzw. spitzen oder runden Gegenständen keine Risse im Laufstreifen entstehen bzw. Stücke aus dem Reifenlaufstreifen herausbrechen können. Diese Risse, Schuppen bzw. Ausbrüche (Chipping and Chunking) können letztendlich zur Zerstörung des Reifens führen.

Die Aufgabe der hier vorliegenden Erfindung besteht darin, Kautschukmischungen insbesondere für die Herstellung von Reifenlaufstreifen bereitzustellen, die im vulkanisierten Reifenlaufstreifen die Bildung von Rissen (Verletzungen), Schuppen bzw. Ausbrüchen bei Überfahren von scharfen bzw. spitzen/runden Gegenständen vermindert, so dass die Verschleißfestigkeit bei hoher Beanspruchung verbessert wird.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, dass die schwefelvernetzbare Kautschukmischung zumindest folgende Bestandteile enthält:

- a) 60-100 pphr Naturkautschuk (NR) und/oder synthetisches Polyisopren (IR) mit einem cis-1,4-Anteil > 90 Molprozent,
- b) 5-35 pphr aktivierte Kieselsäure, wobei der Aktivierungsgrad bezogen auf die Oberfläche der Kieselsäure  $\leq 40$  % beträgt,
- c) 10-75 pphr Ruß, wobei der Füllstoffanteil von b) und c) 45-80 pphr beträgt,
- d) 0-40 pphr zumindest eines weiteren Dienelastomers,
- e) weitere übliche Zusatzstoffe und Vernetzungsschemikalien, wobei die Kautschukmischung im vulkanisierten Zustand eine Hochgeschwindigkeitsreißenenergie  $\geq \text{MJ/m}^3$  und einen Spannungswert 300 % 10-16 MPa aufweist.

Überraschenderweise zeigen diese erfindungsgemäßen Kautschukmischungen im vulkanisierten Zustand hervorragende Ergebnisse hinsichtlich der Ausbruchsneigung und hinsichtlich der Schnittverletzungen. Es wurde bisher festgestellt, dass der Spannungswert (Reißdehnung) 300 % durch den Füllgrad und die Vernetzungsdichte des Elastomers bestimmt wird. Nimmt die Vernetzungsdichte in einem Elastomer zu, so steigt auch der Spannungswert 300 %, jedoch wird die Hochgeschwindigkeitsreißenenergie gesenkt. Das hat zur Folge, dass die Profilhaftbarkeit gegenüber Ausbrüchen verringert wird. Wird die Vernetzungsdichte aber erhöht, sinkt der Spannungswert 300 % und die Hochgeschwindigkeitsreißenenergie wird größer. Solche Laufstreifenmischungen weisen zwar eine verbesserte Beständigkeit gegen Profilausbrüchen auf, jedoch wird die Schnittbeständigkeit herabgesetzt. Erfindungsgemäß konnte festgestellt werden, dass es möglich wird durch genannte Bestandteile und durch eine gezielte Kombination der Werte der Hochgeschwindigkeitsreißenenergie und des Spannungswertes 300 % die Anfälligkeit gegenüber Profilausbrüchen und gegenüber Schnittverletzungen zu verringern. Durch die angegebene Mischungszusammensetzungen (a) - e)), die im vulkanisierten Zustand die angegebenen Werte der Hochgeschwindigkeitsreißenenergie (H.S.T.E.-High Speed Tear Energy) und des Spannungswertes (Moduls) 300 % aufweisen, können Reifenlaufstreifen z.B. für Off-Road-Reifen bereitgestellt werden, die keine Einbußen in anderen Eigenschaften (z.B. Rollwiderstand) im Vergleich zu bisherigen Gummimischungen aufweisen, aber gleichzeitig eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Ausbrüchen und Schnittverletzungen aufweisen.

Die in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung zum Einsatz kommende schwefelvernetzbare Kautschukkomponente ist Naturkautschuk (NR) und/oder synthetisches Polyisopren (IR) mit einem cis-1,4-Anteil größer 90 Molprozent. Solch ein synthetisches Polyisopren kann durch stereospezifische Polymerisation in Lösung mit Ziegler-Natta-Katalysatoren oder unter Verwendung von fein verteilten Lithiumalkylen erhalten werden. Vorzugsweise soll für die erfindungsgemäße Kautschukmischung Naturkautschuk Verwendung finden. Durch den erfindungsgemäß angegebenen Anteil an Naturkautschuk und/oder synthetisches Polyisopren (60-100 pphr) wird die Festigkeit von Reifenlaufstreifen positiv beeinflusst. Außerdem können 0-40 pphr zumindest eines weiteren Dienelastomer eingesetzt werden. Als günstig hat sich dabei erwiesen, wenn das weitere Dienelastomer ausgewählt ist aus Polybutadien (BR), Styren-Butadien-Copolymer, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer, Polyisopren mit einem cis 1,4-Anteil kleiner 90 Molprozent, Acrylnitril-Butadien-Copolymer und Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt ist dabei, wenn als weiteres Dienelastomer emulsions- oder lösungspolymerisiertes Styren-Butadien-Copolymer verwendet wird.

Zur Verstärkung der Kautschukmatrix ist ein Verschnitt von gefällter hochdisperser Kieselsäure und Ruß erforderlich. Dabei soll der Füllstoffanteil (Kieselsäure und Ruß) der Mischung zwischen 45 und 80 pphr betragen. Höhere Füllstoffanteile führen zu einem Abfall der Hochgeschwindigkeitsreißenenergie und einem Abfall im Ermüdungswiderstand. Ein Optimum wird erreicht, wenn der Füllstoffanteil zwischen 50 und 70 pphr beträgt.

Der Anteil an Kieselsäure in der Mischung beträgt zwischen 5 und 35 ppHr. Höhere Kieselsäuregehalte beeinflussen den Spannungswert und die Vulkanisationseigenschaften nachteilig. Vorzugsweise beträgt der Kieselsäureanteil zwischen 12 und 24 ppHr. Wenn der Kieselsäuregehalt kleiner als 12 ppHr beträgt, nimmt die Schnittbeständigkeit ab, wenn mehr als 24 ppHr in der Kautschukmischung enthalten sind, wurde festgestellt, dass sich das Abriebsverhalten, des Reifenlaufstreifens verschlechtert. Die in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung zur Anwendung kommende Kieselsäure ist aus dem Stand der Technik bekannt. So sollen Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von 145-270  $\text{m}^2/\text{g}$  (ASTMD 5604) einer CTAB-Zahl von 120-285  $\text{m}^2/\text{g}$  (ASTMD 3765) und einem Porenvolumen von 0,7-1,7  $\text{ml}/\text{g}$  (DIN 66133) Verwendung finden. Als Kieselsäure kann somit z.B. VN 3 (Handelsname der Firma Degussa) zum Einsatz kommen. Um eine Bindung der Kieselsäure an das Polymersystem zu gewährleisten, ist es erforderlich, dass die Oberfläche der Kieselsäure aktiviert wird. Als Aktivierungsmittel können Silane verwendet werden, wie z.B. das Bis-3-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), das z.B. auf ein Trägermaterial (RuB) aufgebracht sein kann. Prinzipiell können auch entsprechende Verbindungen, wie z.B. das Disulfid des TESPT zum Einsatz kommen. Der Aktivierungsgrad, bezogen auf die Oberfläche der Kieselsäure, muss  $\leq 40\%$  betragen, da höhere Konzentrationen an Aktivierungsmitteln einen Anstieg der Vernetzungsdichte des Polymers bewirken und somit auch einen Abfall in der Hochgeschwindigkeitsreißenergie. Bezogen auf die maximale Konzentration der Kieselsäure in der Kautschukmischung (35 ppHr) müßte man also an z.B. reines TESPT 1,05 ppHr in herkömmlicher Art und Weise in die Mischung hinzugeben, um den gewünschten Aktivierungsgrad zu erhalten.

Des Weiteren ist es erforderlich, in die Kautschukmischung 10-75 ppHr RuB als Füllstoff einzumischen. Zu diesen Anteilen soll nicht der RuB gezählt werden, der eventuell als Trägermaterial für das Aktivierungsmittel der Kieselsäure verwendet wird. Die RuBe sollen folgende Charakteristika aufweisen: Jodabsorptionszahl 70-180  $\text{mg Jod}/\text{g}$  (ASTMD 1510), DBP-Zahl 70-160  $\text{ml}/100\text{ g}$  (ASTMD 2414), CTAB-Zahl 50-155  $\text{m}^2/\text{g}$  (ASTMD 3765), Crushed DBP-Zahl 55-140  $\text{ml}/100\text{ g}$  (ASTMD 3493) und eine mittlere Partikelgröße von 10-30 nm.

Als weitere übliche Zusatzstoffe und Vernetzungsschemikalien werden dem Fachmann übliche Substanzen beige-mischt. So kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung z.B. Stearinsäure, Zinkoxid, Alterungsschutzmittel und weitere Verarbeitungshilfsmittel, wie z.B. Weichmacher, enthalten. Als Weichmacher kann z.B. Mineralöl Verwendung finden. Aufgrund des relativ hohen Anteils an Füllstoffen beträgt vorzugsweise die Menge an eingesetztem Mineralöl zwischen 2 und 5 ppHr.

Vorteilhafterweise kann zur Einstellung des angestrebten Spannungswertes 300 % ein Resorcin-Formaldehyd-Harz eingesetzt werden. Es konnte festgestellt werden, dass damit der Spannungswert 300 % angehoben werden kann, ohne Einbußen in der Hochgeschwindigkeitsreißenergie hinnehmen zu müssen. Die einzelnen Komponenten, d.h. Resorcin und der Methylenspender (z.B. HMMM-Hexamethoxymethylenmelamin) werden in die Kautschukmischung eingemischt. Möglich sind auch vorkondensierte Resorcin-Formaldehyd-Harze, wie z.B. Penacolite der Fa. INDSPEC. Die Menge an Resorcin-Formaldehyd-Harz, d.h. die Summe an beiden Komponenten, beträgt 1-5 ppHr.

Für die Schwefelvulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischung können herkömmliche Vulkanisationssysteme eingesetzt werden. So ist es z.B. möglich, 0,8-2,0 ppHr Schwefel und 0,3-1,5 ppHr Primär- und Sekundärbeschleuniger der Kautschukmischung zuzugeben. Als Beschleuniger werden vorzugsweise Sulfenamide, wie z.B. CBS, oder TBBS verwendet. Als sekundäre Beschleuniger können z.B. Guanidine, wie das DPG, oder Benzthiazolderivate, wie MBT, eingesetzt werden. Die Gesamtmenge an Vernetzungsschemikalien, d.h. die Summe an Schwefel und Beschleuniger sollte 3 ppHr nicht überschreiten. Höhere Menge an Vernetzungsmitteln führen zu einem drastischen Abfall der Hochgeschwindigkeitsreißenergie und einem Abfall im Ermüdungswiderstand.

Die angegebenen Kautschukbestandteile werden auf herkömmliche Art und Weise gemischt. Nach erfolgter Herstellung der Fertigmischung kann diese weiterverarbeitet werden. So kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung für Reifenlaufstreifen verwendet werden, die im Allgemeinen nach einem Kalandrierprozess auf den Reifenrohling aufgelegt werden.

Nach der Vulkanisation der Kautschukmischung besitzen die erfindungsgemäßen Gummimischungen eine Hochgeschwindigkeitsreißenergie  $\geq 12\text{ MJ}/\text{m}^3$  und einen Spannungswert 300 % zwischen 10 und 16 MPa. Vorzugsweise beträgt die Hochgeschwindigkeitsreißenergie 12-20  $\text{MJ}/\text{m}^3$ . Der Spannungswert 300 % soll einen Wert vorzugsweise von 12-15 MPa aufweisen.

Die angegebenen Spannungswerte 300 % (Modul 300 %) wurden an vulkanisierten Proben nach der DIN 53504 ermittelt. Die Spannungswerte wurden dreifach bestimmt und dabei eine Standardabweichung von 1 % ermittelt. Die Bestimmung der Hochgeschwindigkeitsreißenergie der vulkanisierten Proben erfolgte über einen abgewandelten Schlag-Biege-Versuch nach DIN 53448. Die Messung der Hochgeschwindigkeitsreißenergie erfolgte vierfach und mit einer Standardabweichung von 5 %. Das Prinzip dieser Messung besteht darin, dass die Probe auf Zug mit hoher abnehmender Verformungsgeschwindigkeit beansprucht wird. Dabei wird die Probe bis zum Riss gedehnt und die dafür benötigte Energie aufgezeichnet.

Anhand eines Ausführungsbeispiels soll die Erfindung näher erläutert werden. In der Tabelle 1 sind die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen 5 und 6 und deren Eigenschaften im vulkanisierten Zustand im Vergleich zu herkömmlichen dargestellt. Des Weiteren können der Tabelle 1 Werte bezüglich Ausbrüche und Schnitte in

## EP 0 893 281 A1

Reifenlaufflächen entnommen werden. Es wird ersichtlich, dass das Verhältnis zwischen Ausbrüchen und Schnitten bei Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen 5 und 6 wesentlich verbessert wurden. Deshalb können diese Mischungen für Laufstreifen von stark beanspruchten Reifen, wie z.B. von Off-Road-Fahrzeugen, eingesetzt werden. Die Voraussetzung für solche Mischungen ist die angegebene Kombination der Kautschukbestandteile, die im vulkanisierten Zustand die entsprechenden Spannungswerte 300 % (M-300) und Hochgeschwindigkeitsreißenergie (H.S.T.E.) aufweisen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Tabelle 1:

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5 erfindungs- gemäß	Beispiel 6 erfindungs- gemäß
Rezept							
S-SBR	phr	60	-	-	-	-	-
BR	phr	10	-	15	-	-	-
NR	phr	30	100	85	100	<	<
RuB A ***	phr	36	-	-	-	-	-
RuB B ***	phr	20	-	-	-	-	-
RuB C ***	phr	-	46	44	-	-	-
RuB D ***	phr	-	-	-	45	48	<
Silica, VN3	phr	-	8	16	8	16	<
XSOS *	phr	-	2	-	-	0,5	<
Resorcin	phr	-	-	-	-	-	1
HMMM65% **	phr	-	-	-	-	-	2
Schwefel	phr	1,1	1,5	<	<	<	<
CBS	phr	1,4	1	<	<	<	<
TBBS	phr	-	-	-	-	-	-
Physikalische Eigenschaften bei 100 $\pm$ 5 % Vernetzung							
Heizzeit bei 150 °C		25	20	25	20	20	15
Festigkeit	MPa	18,5	23,3	20,1	22,7	21,5	20,4
Bruchdehnung	%	665	532	666	582	576	508
M-100	MPa	1,5	2,1	1,3	2	1,7	2
M-300	MPa	6,7	11,9	5,7	10,2	10,5	11,1
H.S.T.E.	MJ/m <sup>3</sup>	12,3	9,7	19,5	10,9	18,7	14,7
Härte, 23 °C	Sh. A	58	61,5	58	62,4	60,5	64,4
Rückprallelastizität	%	38	41	32,5	38,7	36,4	38,6
Ergebnis des Reifentests: Bewertung der Ausbrüche Schnitte in der Lauffläche, Werte < 100 bedeuten Verbesserung							
Ausbrüche	%	40	100	20	64	33	35
Schnitte	%	330	100	112	106	80	78

\* Silan der Fa. Degussa AG

\*\* Gemisch aus 65 % verschiedener Melaminharze (Hauptkomponente Hexamethoxymethylmelamin) und 35 % gefällter Kieselsäure (z.B. CYREZ 964 der Fa. CYTEC INDUSTRIES BV)

\*\*\* RuB A und B mit mittlerer Partikelgröße von 25 bis 40 nm  
RuB C und D mit mittlerer Partikelgröße < 25 nm

Die M-300-Werte wurden nach DIN 53504 ermittelt.

Die Bestimmung der Hochgeschwindigkeitsreißenenergie, die auf das Ausgangsvolumen der Probe bezogene Reißenergie darstellt, erfolgte an einem 50-J-Pendel-Schlagwert 53304 der Karl Frank GmbH mit elektronischer Winkelabmessung und 120-g-Joch. Die Probe entspricht in der Kontur dem GRAVES-Prüfkörper nach ASTM D 624-86.

Abweichend davon besitzt sie an beiden Enden eine einseitige Verstärkung von  $(2.0 \pm 0.5) \text{ mm}$ , die zum besseren Einspannen der Probe dient. Im 40 mm langen Dehnungsbereich (Länge zwischen den Einspannklemmen) beträgt die Dicke der Probe  $(2.5 \pm 0.5) \text{ mm}$ . An beiden 30 mm langen Einspannbereichen beträgt die Dicke demnach  $(4.5 \pm 0.5) \text{ mm}$ . Für jede Prüfserie werden 4 Proben aus einem entsprechend geformten Vulkanisat gestanzt (Entnahme der Probe aus der Mitte des Rahmens). Die Ausstanzung erfolgt längs zur Walzrichtung, damit gewährleistet wird, dass die Rissrichtung während der H.S.T.E.-Prüfung quer zur Walzrichtung liegt. Die Prüfung erfolgt bei Raumtemperatur und frühestens 16 h nach der Vulkanisation. Die Messung der H.S.T.E.-Werte erfolgt in abgewandelter Form nach DIN 53448 (Entwurf Mai 1987). Es handelt sich hierbei um einen Zugversuch mit hoher, stetig abnehmender Verformungsgeschwindigkeit. Die Probe wird bis zum Riss gedehnt und die dafür benötigte Energie gemessen.

#### Durchführung der H.S.T.E.-Messung:

Vor dem Einspannen der Probe zwischen Joch und feststehender Halterung in waagerechter Richtung wird die Dicke des Prüfkörpers gemessen und in einem an das Messgerät gekoppelten PC eingegeben. Das Pendelschlagwerk des Messgerätes besitzt einen drehbar gelagerten Hammer, der über die Pendelstange mit einem Winkelgeber verbunden ist. Der Hammer lässt sich bei maximaler Auslenkung arretieren und hat dort gegenüber der Nulllage ein festgelegtes Arbeitsvermögen. Am tiefsten Punkt der Pendelbahn liegt das Querjoch auf einer Schiene, wo es von den beiden Schlagflügel des gabelförmigen Hammers mitgenommen werden kann. Nach dem Auslösen trifft der Pendelhammer auf das Joch (an dieser Stelle besitzt das Pendel eine Geschwindigkeit von 3,8 m/s und der Fallwinkel  $\alpha$  157,3°), dehnt die Probe bis zum Riss und schwingt zur anderen Seite durch, wo der Wendepunkt von der Maschine automatisch erfasst wird. Aus der Differenz der Amplituden vor und nach dem Schlag lässt sich die dafür benötigte Energie bestimmen. Die Korrektur der Schlagarbeit erfolgt auf einem mit der Maschine verbundenen PC. Das Programm berechnet aus der Jochmasse, der Pendelfrequenz und dem Auslenkwinkel einen Korrekturwert. Er soll den Energieaufwand für die Jochbeschleunigung kompensieren und wird von der gemessenen Schlagarbeit abgezogen. Der Quotient aus der so ermittelten Reißenergie und dem verformten Probenvolumen ist der H.S.T.E.-Wert.

#### Auswertung der Messung

Dicke der Probe	$h$ [mm]
Schlagarbeit	$A_z$ [J]
korrigierte Schlagarbeit	$A_{\text{cor}}$ [J]
Schlagzugzähigkeit	$a_z$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
H.S.T.E.-Wert	HSTE [MJ/m <sup>3</sup> ]

$A_Q$ [J]	Arbeitskorrektur
$A_P$ [J]	potentielles Arbeitsvermögen des Pendels
$A_z$ [J]	gesamte Schlagarbeit
$m_Q$ [kg]	Masse des Querjochs
$m_P$ [kg]	reduzierte Masse des Pendels
$g$ [m/s <sup>2</sup> ]	Erdbeschleunigung
$L_{\text{red}}$ [m]	reduzierte Pendellänge
$\alpha$ [°]	Fallwinkel des Pendels
$t$ [s]	Pendel-Schwingungsdauer

Die Arbeitskorrektur errechnet sich aus der plastischen Verformung und der kinetischen Energie des Querjochs nach E DIN EN 28 256 (Entwurf August 1994)

$$A_Q = \frac{m_Q}{m_P} \cdot \left[ \frac{A_P}{1 + m_Q / m_P} + A_P - A_z \right] \quad (1)$$

Angesichts der Meßunsicherheit ist es vertretbar, die Variable  $A_z$  näherungsweise durch einen mittleren Wert zu ersetzen und so mit einer konstanten Korrektur zu arbeiten. Unter der Annahme

$$A_z = \frac{A_p}{2} \quad (2)$$

$$A_0 = \frac{1}{2} \cdot A_p \cdot \frac{m_0}{m_p} \cdot \frac{3 + m_0 / m_p}{1 + m_0 / m_p} \quad (3)$$

Diese Gleichung läßt sich vereinfachen, wenn man davon ausgeht, daß die Masse des Querjochs gegenüber der reduzierten Pendelmasse sehr klein ist. Damit strebt das Verhältnis  $m_0 / m_p$  gegen 0 und der letzte Bruch gegen 3.

$$A_0 = \frac{3}{2} \cdot A_p \cdot \frac{m_0}{m_p} \quad (4)$$

$$m_p = \frac{A_p}{g \cdot L_{\text{red}} \cdot (1 - \cos \alpha)} \quad (5)$$

$$L_{\text{red}} = \frac{g \cdot t^2}{4 \cdot \pi^2} \quad (6)$$

Mit diesen beiden Formeln ergibt sich für die Arbeitskorrektur:

$$A_0 = \frac{3 \cdot g^2 \cdot t^2}{8 \cdot \pi^2} \cdot (1 - \cos \alpha) \cdot m_0 \quad (7)$$

$A_0 = 1.318 \text{ J}$  für das 50-J-Pendelschlagwerk 53304 mit 120-g-Joch und

$$\begin{aligned} g &= 9.81 \text{ m/s}^2 \\ t &= 60 \text{ s} / 48 \text{ (Schwingungen)} \\ \alpha &= 157.3^\circ \\ m_0 &= 0.12 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$A_{\text{cor}} = A_z - A_0 \quad (8)$$

$$a_z = \frac{A_{\text{cor}}}{h \cdot b} \cdot 10^3 \text{ kJ/m}^2 \quad (9)$$

$$\text{HSTE} = \frac{A_{\text{cor}}}{h \cdot b \cdot l} \cdot 10^3 \text{ MJ/m}^3 \quad (10)$$

$A_{\text{cor}}$	[J]	korrigierte Schlagarbeit
$a_z$	[kJ/m <sup>2</sup> ]	Schlagzugzähigkeit
$h$	[mm]	Probendicke
$b$	[mm]	Breite der Probe
$l$	[mm]	Ausgangslänge der Probe
HSTE	[MJ/m <sup>3</sup> ]	HSTE-Wert

Für die HSTE-Prüfung sind folgende Probenabmessungen konstant:

$$\begin{aligned} b &= 12.5 \text{ mm} \\ l &= 40 \text{ mm} \end{aligned}$$

Patentansprüche

1. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere für Reifenlaufstreifen, zumindest folgende Bestandteile enthaltend:

- a) 60-100 pphr Naturkautschuk (NR) und/oder synthetisches Polyisopren (IR) mit einem cis-1,4-Anteil > 90 Molprozent,
- b) 5-35 pphr aktivierte Kieselsäure, wobei der Aktivierungsgrad bezogen auf die Oberfläche der Kieselsäure  $\leq 40\%$  beträgt,
- c) 10-75 pphr Ruß, wobei der Füllstoffanteil von b) und c) 45-80 pphr beträgt,
- d) 0-40 pphr zumindest eines weiteren Dienelastomers,
- e) weitere übliche Zusatzstoffe und Vernetzungschemikalien, wobei die Kautschukmischung im vulkanisierten Zustand eine Hochgeschwindigkeitsreißenergie  $\geq 12 \text{ MJ/m}^3$  und einen Spannungswert 300 % 10-16 MPa aufweist.

2. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Zusatzstoff zumindest ein Resorcin-Formaldehyd-Harz enthält.

3. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weiteres Dienelastomer Polybutadien (BR), Styren-Butadien-Copolymer, Styren-Isopren-Butadien-Terpolymer, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer, Polyisopren mit einem cis-1,4-Anteil < 90 Molprozent, Acrylnitril-Butadien-Copolymer und Mischungen hieraus enthält.

4. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weiteres Dienelastomer Styren-Butadien-Copolymer enthält.

5. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 12-24 pphr Kieselsäure enthält.

6. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie im vulkanisierten Zustand eine Hochgeschwindigkeitsreißenergie von 12-20  $\text{MJ/m}^3$  aufweist.

7. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie im vulkanisierten Zustand einen Spannungswert 300 % von 12-15 MPa aufweist.

8. Fahrzeuginnenreifen, dadurch gekennzeichnet, dass bei dessen Herstellung für den Laufstreifen eine Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche verwendet worden ist.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 3630

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 5 225 011 A (ODA KEIJIRO ET AL) 6. Juli 1993 * Ansprüche; Beispiele *	1-8	B60C1/00 C08K3/36 C08K3/04
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31. Juli 1997 & JP 09 087427 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD), 31. März 1997 * Zusammenfassung *	1-8	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9141 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A95, AN 91-298621 XP002079886 & JP 03 197209 A (BRIDGESTONE CORP) , 28. August 1991 * Zusammenfassung *	1-7	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7815 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 78-28028A XP002079887 & JP 53 023378 A (TOYO RUBBER IND CO LTD) , 3. März 1978 * Zusammenfassung *	2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B60C C08K
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 7. Oktober 1998	Prüfer Van Humbeeck, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

## Rubber composition, especially for tyre treads

### Description OF EP0893281

The invention concerns a sulfur-interlacable india rubber mixture, in particular for tire treads.

Since the handling characteristics of a tire are dependent to a large extent on the india rubber composition of the tread, particularly high demands are made against the composition of the tread mixture. Thus becomes e.g. the rolling friction, which adhesion on dry and wet roadway and the abrasion of a tire tread affects of its mixture composition. In addition, it is necessary the fact that the tire tread is so trained that when the over driving sharp pavements and/or to sharpen or does not round articles tears in the tread develop and/or pieces from the tire tread out-break can. These tears, shed and/or outbreaks (Chipping and Chunking) can lead finally to the destruction of the tire.

The task of the here available invention consists of making india rubber mixtures available in particular for the production of tire tread which decreases the education in the vulcanized tire tread of tears (injuries), sheds and/or outbreaks when over driving sharp and/or pointed/round articles, so that the abrasion resistance is improved when high demand.

This task is solved according to invention by the fact that the sulfur-interlacable india rubber mixture contains at least the following components:

- a) 60-100 pphr natural rubber (NR) and/or synthetic polyisoprene (IR) with a cis-1,4-Anteil > 90 mole percent,
- b) pphr silicic acid activated 5-35, whereby the activation degree amounts to related to the surface  $\leq$  of the silicic acid 40 %,
- c) 10-75 pphr soot, whereby the filler portion of b) and C) 45-80 pphr it amounts to,
- d) 0-40 pphr at least a further serving elastomer,
- e) further usual additives and cross-linking chemicals, whereby the india rubber mixture in the vulcanized condition exhibits  $\geq$  a high-speed tearing energy MJ/m<sup>3</sup> > and a voltage level 300 % 10-16 MPa.

Surprisingly these india rubber mixtures according to invention show protruding results in the vulcanized condition regarding the outbreak inclination and regarding the cuts. It was so far stated that the voltage level (elongation of break) is determined 300 % by the filling degree and the cross-linking density of the elastomer. If the cross-linking density in an elastomer increases, then also the voltage level 300 % rises, however the high-speed tearing energy is lowered. That has the consequence that the profile liability is reduced in relation to outbreaks. If the cross-linking density is however increased, the voltage level 300 % sinks and the high-speed tearing energy becomes larger. Such tread mixtures exhibit an improved stability approximately profile outbreaks, however the cut stability is lowered. According to invention it could be stated that it will reduce possible by components mentioned and by a purposeful combination of the values of the high-speed tearing energy and the voltage level 300 % susceptibility in relation to profile outbreaks and in relation to cuts. By the indicated mixture compositions (A) - e)), which in the vulcanized condition the indicated values of the high-speed tearing energy (H.S.T.E. High speed Tear Energy) and the voltage level (module) 300 % exhibit, can tire treads e.g. for off Road tires be made available, which no losses in other characteristics (e.g. rolling friction) compared with past rubber mixtures exhibit, but a outstanding stability at the same time in relation to outbreaks and cuts to exhibit.

The sulfur-interlacable india rubber component which is used in the india rubber mixture according to invention is natural rubber (NR) and/or synthetic polyisoprene (IR) with a cis-1,4-Anteil more largely 90 mole percent. Such a synthetic polyisoprene can be received by stereospezifische polymerization in solution with Ziegler Natta catalysts or using of finely distributed lithium alkyls. Preferably natural rubber use is to find for the india rubber mixture according to invention. By according to invention indicated the portion to natural rubber and/or synthetic polyisoprene (60-100 pphr) the firmness is affected positively by tire treads. In addition 0-40 can be used pphr at least further serving elastomer. When favorably has itself thereby proven if the further serving elastomer is selected made of polybutadiene (BR), Styren butadiene copolymer, ethyl propylene serve Terpolymer, polyisoprene with one cis 1,4-Anteil smaller 90 mole percent, acrylonitrile butadiene copolymer and mixtures from this. Participates particularly preferential, if

as the further serving elastomer emulsion or solution-polymerized Styren butadiene copolymer is used.

For the reinforcement of the india rubber matrix a blend of gefaellter hochdisperser silicic acid and soot is necessary. The filler portion (silicic acid and soot) of the mixture between 45 and 80 is to amount to pphr. Higher filler portion lead to a waste of the high-speed tearing energy and a waste in the fatigue resistance. An optimum is reached, if the filler portion between 50 and 70 amounts to pphr.

The portion of silicic acid in the mixture amounts to between 5 and 35 pphr. Higher silicic acid contents affect the voltage level and the Vulkanisationseigenschaften unfavorably. Preferably the silicic acid portion between 12 and 24 amounts to pphr. If the silicic acid content amounts to smaller than 12 pphr, the cut stability decreases, if more than 24 is contained in the india rubber mixture pphr, was stated that the abrasion behavior, the tire tread worsens. The silicic acid which is used in the india rubber mixture according to invention is well-known from the state of the art. So silicic acids with a praying surface are to find use to a CTAB number of 120-285 m<sup>2</sup>/g (ASTMD 3765) and a porevolumen of 145-270 m<sup>2</sup>/g (ASTMD 5604) of 0,7-1,7 ml/g (DIN 66133). As silicic acid thus e.g. VN 3 (trade name of the company Degussa) can be used. In order to ensure a connection of the silicic acid to the polymer system, it is necessary that the surface of the silicic acid is activated. As activating agents silanes can be used, e.g. the Bis-3-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), which can be applied e.g. on a substrate (soot). In principle also appropriate connections can, e.g. the disulphide of the TESPT to be used. The activation degree, related to the surface of the silicic acid, must ≤ amount to 40 %, cause there higher concentrations at activating agents a rise of the cross-linking density of the polymer and thus also a waste in the high-speed tearing energy. Related to the maximum concentration one would have to thus in addition-give 1.05 to the silicic acid in the india rubber mixture (35 pphr) to e.g. pure TESPT pphr in conventional way to the mixture, in order to receive the desired activation degrees.

The moreover one it is necessary to interfere into the india rubber mixture 10-75 pphr soot than filler. Among these portions the soot is not to be ranked, which is possibly used as substrate for the activating agent of the Kieselaesure. The Russian are the following characteristics to exhibit: Iodine absorption number of 70-180 mg Jod/g (ASTMD 1510), Federal Post Office number of 70-160 ml/100 g (ASTMD 2414), CTAB number of 50-155 m<sup>2</sup>/g (ASTMD 3765), Crushed Federal Post Office number of 55-140 ml/100 g (ASTMD 3493) and a middle particle size of 10-30 Nm.

As further usual additives and cross-linking chemicals usual substances are added to the specialist. So the india rubber mixture according to invention knows e.g. stearic acid, zinc oxide, ageing protecting agent and further verarbeitungshilfsmittel, e.g. softeners, contain. As softeners e.g. mineral oil use can find. Due to the relatively high portion of fillers the quantity of assigned mineral oil between 2 and 5 preferably amounts to pphr.

Favourable way can be used for adjustment the voltage level desired 300 % a Resorcin formaldehyde resin. It could be stated that thereby the voltage level 300 % can be raised, without having to accept losses in the high-speed tearing energy. The individual components, i.e. Resorcin and the donordonor donor (e.g. HMMM Hexamethoxymethylenmelamin) are interfered into the india rubber mixture. Resorcin formaldehyde resins also before-condensed are possible, e.g. Penacolite of the company INDSPEC. The quantity of Resorcin formaldehyde resin, i.e. the sum of both components, amount to 1-5 pphr.

For the Schwefelvulkanisation of the india rubber mixture according to invention conventional Vulkanisationssysteme can be used. Like that it is e.g. possible to add to 0.8-2.0 pphr sulfur and 0.3-1.5 pphr primary and secondary accelerators of the india rubber mixture. As accelerators Sulfenamide preferably become, e.g. CBS, or TBBS uses. As secondary accelerators e.g. Guanidine, like the DPG, can be used or Benzthiazolderivate, like MBT. The total quantity at cross-linking chemicals, i.e. the sum at sulfur and accelerator should not exceed 3 pphr. Higher quantity of cross linkage materials lead to a drastic waste of the high-speed tearing energy and a waste in the fatigue resistance.

The indicated india rubber components are mixed in conventional way. After production of the finished mixture this can be processed. So the india rubber mixture according to invention for tire treads can be used, which are presented generally after a Kalandrierprozess on the tire blank.

After the vulkanisation of the india rubber mixture the rubber mixtures according to invention possess a high-speed tearing energy  $\geq 12 \text{ MJ/m}^3$  and a voltage level 300 % between 10 and 16 MPa, preferably amount to the high-speed tearing energy  $12-20 \text{ MJ/m}^3$ . The voltage level 300 % is to preferably exhibit a value from 12-15 MPa.

The indicated voltage levels 300 % (module 300 %) were determined at vulcanized samples according to the DIN 53504. The voltage levels were three-way determined and a standard deviation was determined of 1 %. The determination of the high-speed tearing energy of the vulcanized samples was made by a modified impact bending test according to DIN 53448. The measurement of the high-speed tearing energy took place quadruple and with a standard deviation from 5 %. the principle of this measurement exists in the fact that the sample on course with high removing deformation rate is stressed. The sample up to the tear is stretched and the energy needed for it is noted.

On the basis a remark example the invention is to be described more near. In the table 1 the india rubber mixtures according to invention 5 and 6 and their characteristics are represented in the vulcanized condition compared with conventional. The moreover one values concerning outbreaks and cuts in tire bearing surfaces can be inferred from the table 1. It becomes evident that the relationship between outbreaks and cuts on use of the india rubber mixtures according to invention 5 and 6 were substantially improved. Therefore these mixtures for treads of strongly stressed tires can, e.g. by off Road vehicles, are used. The condition for such mixtures is the indicated combination of the india rubber components, those in the vulcanized condition the appropriate voltage levels 300 % (M-300) and high-speed tearing energy (H.S.T.E.) exhibit.  
EMI6.1

The M-300-Werte was determined according to DIN 53504.

The determination of the high-speed tearing energy, which represents referred tearing energy on the output volume of the sample, took place at a 50-J-Pendel-Schlagwert 53304 the Karl franc GmbH with electronic angle dimension and 120-g-Joch. The sample corresponds to the GRAVES inspection piece in the outline after ASTM D 624-86. Deviating from it it possesses at both ends a one-sided reinforcement of  $(2.0 \pm 0.5)$  mm, which serves the sample for better clamping. In the 40 mm long stretch range (length between the clamping clamps) the thickness of the sample  $(2.5 \pm 0.5)$  mm. at both 30 mm long clamping ranges the thickness therefore amounts to  $(4.5 \pm 0.5)$  mm. for each test series are punched 4 samples from an accordingly formed Vulkanisat (withdrawal of the sample from the center of the framework) amounts to. Punching out effected lengthwise for walzrichtung, thereby is ensured that the tear direction lies during the H.S.T.E. examination transverse to the walzrichtung. The examination takes place with ambient temperature and at the earliest 16 h after the vulkanisation. The measurement of the H.S.T.E. values takes place in modified form according to DIN 53448 (draft May 1987). It concerns here a traction test with high, constantly decreasing deformation rate. The sample is stretched up to the tear and the energy needed for it is measured.

Execution of the H.S.T.E. measurement:

Before clamping the sample between yoke and being certain mounting plate in horizontal direction the thickness of the inspection piece is measured and entered in a PC coupled to the measuring instrument. The pendulum ram impact testing machine of the Messgereates possesses a swivelling stored hammer, which is connected with an angle sensor by the pendelstange. The hammer can be locked during maximum deflection and has there more gegeneueber to the zero-situation a fixed work ability. Because of the deepest point the transverse yoke is to the to-and-from system aerial ropeway on a rail, where it can be carried forward by the two impact Finns of the forked hammer. After releasing the pendulum hammer meets the sample up to the tear the yoke (here the pendulum possesses a speed of 3,8 m/s and the angle of descent  $\alpha$  157.3 DEG), stretches and bounces to the other side, where the turning point is seized automatically by the machine. From the difference of the amplitudes before and after the impact the energy needed for it can be determined. The correction of the work resulting from impact takes place on a PC connected with the machine. The program computes a correction value from the yoke mass, the quench frequency and the scan angle. It is to compensate the energy expenditure for yoke acceleration and from the measured work resulting from impact is taken off. The quotient from the in such a way determined tearing energy and the verformten sample volume is the H.S.T.E. value.

Evaluation of the measurement



Thickness of the sample  $h$  [ mm ]  
 Work resulting from impact  $Az$  [ J ]  
 corrected work resulting from impact  $A_{cor}$  [ J ]  
 Impact course tenacity  $az$  [ kJ/m<sup>2</sup> ]  
 H.S.T.E. value HSTE [ MJ/m<sup>3</sup> ]

$AQ$  [ J ] work correction  
 $AP$  [ J ] potential work ability of the pendulum  
 $Az$  [ J ] entire work resulting from impact  
 $mQ$  [ kg ] mass of the transverse yoke  
 $MP$  [ kg ] reduced mass of the pendulum  
 $g$  [ m/s<sup>2</sup> ] acceleration due to gravity  
 $L_{red}$  [ m ] reduced pendulum length  
 $\alpha$  [ DEG ] angle of descent of the pendulum  
 $t$  [ s ] hunting oscillations duration

The work correction is calculated by the plastic deformation and the kinetic energy of the transverse yoke after E DIN EN 28,256 (draft August 1994)  
 EMI9.1

In view of the messunsicherheit it is justifiable to replace the variable  $Az$  approach by a middle value and with a constant correction work in such a way. On the assumption  
 EMI9.2

This equation can be simplified, if one assumes the mass of the transverse yoke is very small opposite the reduced pendelmasse thereby strives the relationship  $mQ/MP$  against 0 and the last break against 3.  
 EMI9.3

With these two formulas arises for the work correction:  
 EMI9.4

EMI9.5

For the HSTE examination the following sample dimensions are constant:

$b = 12,5$  mm  
 $l = 40$  mm

---

DATA supplied from the DATA cousin **esp@cenet** - Worldwide

## Rubber composition, especially for tyre treads

### Claims OF EP0893281

1. Sulfur-interlace-cash india rubber mixture, in particular for tire treads, at least the following components containing:

- a) 60-100 pphr natural rubber (NR) and/or synthetic polyisoprene (IR) with a cis-1,4-Anteil > 90 mole percent,
- b) pphr silicic acid activated 5-35, whereby the activation degree amounts to related to the surface  $\leq$  of the silicic acid 40%,
- c) 10-75 pphr soot, whereby the filler portion of b) and C) 45-80 pphr it amounts to,
- d) 0-40 pphr at least a further serving elastomer,
- e) further usual additives and cross-linking chemicals, whereby the india rubber mixture in the vulcanized condition exhibits  $\geq$  a high-speed tearing energy 12 MJ/m<sup>3</sup> > and a voltage level 300 % 10-16 MPa.

2. Sulfur-interlace-cash india rubber mixture according to requirement 1, by the fact characterized that it contains a Resorcin formaldehyde resin as additive at least.

3. Sulfur-interlace-cash india rubber mixture according to requirement 1 and/or 2, by the fact characterized that it contains Styren butadiene copolymer, Styren Isopren butadiene Terpolymer, ethyl propylene serve Terpolymer, polyisoprene with a cis-1,4-Anteil as the further serving elastomer polybutadiene (BR), < 90 mole percent, acrylonitrile butadiene copolymer and mixtures from this.

4. Sulfur-interlace-cash india rubber mixture according to requirement 3, by the fact characterized that it contains Styren butadiene copolymer as the further serving elastomer.

5. Sulfur-interlace-cash india rubber mixture after at least one of the preceding requirements, by the fact characterized that it contains 12-24 pphr silicic acid.

6. Sulfur-interlace-cash india rubber mixture after at least one of the preceding requirements, by the fact characterized that it exhibits a high-speed tearing energy of 12-20 MJ/m<sup>3</sup> in the vulcanized condition >.

7. Sulfur-interlace-cash india rubber mixture after at least one of the preceding requirements, by the fact characterized that it exhibits a voltage level 300 % of 12-15 MPa in the vulcanized condition.

8. Vehicle pneumatic tire, by the fact characterized that when its production for the tread an india rubber mixture was used after at least one of the preceding requirements.

---

DATA supplied from the DATA cousin esp@cenet - Worldwide